

5

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
14 avril 2005 (14.04.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2005/032498 A2**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : **A61K 7/00**,  
7/06, 7/48, C01D 17/00

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2004/002462

(22) Date de dépôt international :  
29 septembre 2004 (29.09.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
60/506,788 29 septembre 2003 (29.09.2003) US  
60/506,817 29 septembre 2003 (29.09.2003) US

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :  
**RHODIA CHIMIE** [FR/FR]; 26 quai Alphonse Le Gallo,  
F-92512 BOULOGNE BILLANCOURT CEDEX (FR).  
**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75794 PARIS  
CEDEX 16 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **MORVAN, Mikel** [FR/US]; 21 Heritage Boulevard, Princeton,  
New Jersey 08540 (US). **TOURAUD, Franck** [FR/FR];  
Hameau de Normandie, 23, rue de la Vallée, F-27200 VER-  
NON (FR). **KARAGIANNI, Katerina** [GR/FR]; 26, rue  
Barrault, F-75013 PARIS (FR). **BERRET, Jean-François**  
[FR/US]; 26 Cameron Court, Princeton, NEW JERSEY  
08540 (US).

(74) Mandataires : **BOITTIAUX, Vincent** etc.; RHODIA  
SERVICES, Direction de la Propriété Industrielle, 40 rue  
de la Haie Coq, F-93306 AUBERVILLIERS CEDEX  
(FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,  
SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée  
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: AQUEOUS COMPOSITION COMPRISING A POLYIONIC DENDRITIC POLYMER AND AN IONIC SURFACE  
ACTIVE AGENT

(54) Titre : COMPOSITION AQUEUSE COMPRENANT UN POLYMERE DENTRIQUE POLYONIQUE ET UN AGENT TEN-  
SIOACTIF IONIQUE

(57) Abstract: The invention relates to a composition comprising a single-phase aqueous phase consisting of a system containing:  
water; a water-dispersible or water-soluble polyionic dendritic polymer (a); at least one ionic surface active agent (b); and, optionally,  
a polycationic or polyanionic polymer (c) which is different from the dendritic polymer. The inventive composition can be used for  
surface treatments, such as on hair or skin, e.g. for hair conditioning.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet une composition comprenant une phase aqueuse monophasée comprenant un sys-  
tème comprenant de l'eau, un polymère dendritique (a) polyionique hydrosoluble ou hydrodispersable, au moins un tensioactif (b)  
ionique, et éventuellement un polymère (c) polycationique ou polyanionique, différent du polymère dendritique. La composition  
peut être utilisée pour des traitements de surface, par exemple sur les cheveux ou la peau, par exemple pour le conditionnement des  
cheveux.

WO 2005/032498 A2

**Composition aqueuse comprenant un polymère dendritique polyionique et un agent tensioactif ionique**

5           La présente invention a pour objet une composition comprenant une phase aqueuse monophasée comprenant un système comprenant de l'eau, un polymère dendritique (a) polyionique hydrosoluble ou hydrodispersable, un tensioactif (b) ionique, et éventuellement un polymère (c) polycationique ou polyanionique, différent du polymère dendritique.

10           Pour traiter des surfaces, par exemple pour le conditionnement des cheveux ou de la peau, il est connu d'utiliser des polymères. Par exemple on connaît l'utilisation de dérivés cationiques du guar ou de la cellulose ou l'utilisation de polymères synthétiques, dans les shampoings.

          Il existe un besoin pour de nouvelles compositions ou pour de nouveaux  
15       traitements pouvant apporter des propriétés intéressantes quand ils sont appliqués sur des surfaces. Il existe également des besoins en terme de propriétés des compositions en elles-mêmes, telles que l'aspect, la texture, les propriétés sensorielles ou cosmétiques, et/ou la stabilité.

          L'invention répond à au moins certains de ces besoins en proposant une  
20       composition comprenant:

- une phase aqueuse monophasée comprenant un système comprenant:

- de l'eau

- un polymère dendritique (a) polyionique hydrosoluble ou hydrodispersable,

- au moins un tensioactif (b) ionique,

25       - éventuellement un polymère (c) polycationique ou polyanionique, différent du polymère dendritique, et

- éventuellement au moins un tensioactif (d) amphotère ou zwitterionique ou neutre,

- dans lequel:

30           - (a) est polycationique, (b) est anionique et (c), s'il est présent est polyanionique ou polycationique, ou

- (a) est polycationique, (b) est cationique et (c) est présent et polyanionique, ou

35           - (a) est polyanionique, (b) est cationique et (c), s'il est présent est polyanionique ou polycationique, ou

- (a) est polyanionique, (b) est anionique et (c) est présent et polycationique,

- la phase aqueuse monophasée devient biphasée ou reste monophasée par dilution à l'eau, et
- éventuellement des particules solides ou liquides de composés organiques ou inorganiques non hydrosolubles (e).

5

Par exemple la composition peut être une composition cosmétique aqueuse pour le cheveu et/ou la peau destinée à être rincée. Il peut par exemple s'agir d'un shampoing, un après-shampoing ou un gel douche. Selon une alternative, la composition est un après shampoing destiné à ne pas être rincé.

10

L'invention propose également un procédé de traitement d'une surface comprenant les étapes suivantes:

- a) application de la composition, et
- b) éventuellement rinçage.

15

L'invention propose également l'utilisation de la composition ou du procédé ci-dessus, pour le conditionnement, la réparation, la protection des cheveux et/ou de la coloration des cheveux.

20

Les compositions selon l'invention peuvent être des compositions cosmétiques destinées au traitement de la peau ou des cheveux, destinées à être appliquées et rincées, comme les shampoings ou les gel-douche, présentent des propriétés intéressantes en terme de la transparence, le dépôt de matière (effet conditionneur), et/ou, plus généralement, à optimiser des effets cosmétiques tels la douceur, la souplesse, le démêlage, la brillance, l'aptitude au coiffage sur cheveux secs ou mouillés. Elles peuvent procurer une protection du cheveu, un lustre, une réparation de fissures du cortex, une réduction des effets négatifs de la décoloration et des permanentes, une réparation du cheveu abîmé, une protection de la couleur.

25

En outre la composition peut être utilisée pour des traitements de surface: elle peut induire un dépôt d'au moins un des composés choisis parmi (a), (b), (c) s'il est présent et (e) s'il est présent est à la surface. Par exemple (a) présente une affinité particulière pour les cheveux abîmés (décolorations, vieillissement...) ou des zones abîmées des cheveux, par exemple les pointes.

30

La composition peut être également utilisée pour des traitements de surfaces ou des modifications, par exemple pour des hydrophilisations plus ou moins durables (par exemple résistant à la pluie et/ou à des rinçages) de surfaces textiles ou de surfaces dures. L'hydrophilisation peut prévenir l'apparition de traces au séchage (traces pouvant

35

être laissées par les gouttes d'eau), et/ou faciliter les nettoyages suivants, et/ou éviter la formation de taches et/ou salissures après le nettoyage.

Les compositions sont en outre faciles à préparer, faciles mettre en œuvre, et  
5 suffisamment stables.

### Définitions

Dans la présente demande, on entend "phase aqueuse monophasée" par  
10 opposition à une phase biphasée, obtenue à partir de la phase monophasée, au sein de cette phase, par exemple par une dilution. En d'autres termes, le déphasage s'effectue dans la phase aqueuse, et les ingrédients déphasés sont des ingrédients du système, qui ne l'étaient pas dans la phase aqueuse monophasée. Ainsi, la composition peut  
15 comprendre des particules solides ou liquides de composés organiques ou inorganiques non hydrosolubles (e), dispersées dans la phase aqueuse monophasique, mais qui dans la présente demande ne sont pas considérés comme faisant partie de la phase aqueuse monophasée ou biphasée. La phase biphasée peut être signée par l'apparition d'objets macroscopiques ou microscopiques, formant une séparation macroscopique de  
20 phase qui peut décanter, ou formant un trouble de la phase aqueuse, sous forme par exemple de complexes ou de colloïdes. Ceci peut être observé visuellement, et/ou à l'aide d'un microscope, et/ou par des techniques de diffusion ou absorption de la lumière.

Le terme "polymère dendritique" se réfère à des composés macromoléculaires comprenant plusieurs branchements. Il peut s'agir de dendrimères réguliers, ou de  
25 polymères hyperbranchés.

Les termes "hydrosoluble" ou "hydrodispersable" s'entendent au pH de la composition; et signifient qu'un composé ne forme pas une séparation macroscopique de phase dans de l'eau au pH de la composition à 25°C à une concentration  
supérieure à 1%.

30

### Phase aqueuse monophasée et ingrédients du système

La phase aqueuse monophasée comprend de l'eau, (a), (b), éventuellement (c), et éventuellement (d).

Selon un mode particulier (a), (b), (c) s'il est présent et (d) s'il est présent, et leurs  
35 quantités sont tels que la phase aqueuse monophasée devient biphasée par dilution à l'eau, par exemple au pH de la composition (pH de la phase aqueuse) ou au pH induit par la dilution.

Selon un mode particulier:

- la phase aqueuse monophasée devient biphasée par dilution à l'eau, et
- (a) ou (c) précipite quand la phase aqueuse devient biphasée par dilution à l'eau.

Selon un mode particulier, le système comprend (c) et:

- 5
- (a) est polycationique, (b) est anionique et (c) est polycationique, ou
  - (a) est polyanionique, (b) est cationique et (c) est polyanionique.

La composition peut notamment comprendre (en poids par rapport au poids de la composition):

- 10
- de 0,01 à 10%, de préférence de 0,1 à 5%, de préférence de 0,1 à 1% de (a)
  - de 0,1 à 40%, de préférence de 1 à 20%, de préférence de 5 à 15% de (b)
  - de 0% à 20%, de préférence de 0 à 5%, de préférence de 0 à 3% de (c),
  - de 0 à 20% de (d), de préférence de 0 à 5% si (d) est amphotère ou zwitterionique.
- 15
- Par ailleurs, la composition, peut comprendre au moins 90% en poids de la phase aqueuse, et la phase aqueuse peut comprendre de 5 à 40%, de préférence de 10 à 20% en poids, du système formé de (a), (b), éventuellement (c) et éventuellement (d). La phase aqueuse peut constituer la totalité de la composition.
- 20
- On donne ci-dessous plus de détails quant à des ingrédients (a), (b), (c), (d) du système qu'il est possible d'utiliser.

#### Polymère dendritique (a)

- 25
- Le polymère dendritique est polyionique. Cela signifie qu'il comprend des groupes ioniques, cationiques ou anioniques, au pH de la composition. Ces groupes peuvent être compris à des extrémités de chaînes polymériques, ou au sein des chaînes macromoléculaires. Les groupes ioniques sont généralement considérés comme hydrophiles. On précise que par groupe ionique, on entend un groupe qui présente une charge à tout pH, ou un groupe qui peut comprendre une charge à un certain pH. Dans
- 30
- ce dernier cas, on fait parfois référence à des groupes potentiellement ioniques.

- 35
- Le polymère dendritique peut comprendre des groupes hydrophobes et des groupes hydrophiles. Les groupes hydrophobes peuvent être compris dans des motifs de répétition au sein du polymère. Il peut s'agir par exemple de groupes au moins divalents alkylène à au moins 3 atomes de carbones consécutifs, ou de groupes au moins divalents comprenant un motif phényle, par exemple le groupe phénylène. Il s'agit avantageusement d'un groupe de formule  $-(CH_2)_n-$  où n est supérieur ou égal à 3, par exemple 4, 5, 6, ou 11, et/ou d'un groupe de formule  $-C_6H_4-$ .

Les groupes hydrophiles peuvent être compris dans des motifs de répétition au sein du polymère et/ou être compris à l'extrémité des chaînes polymériques. Les groupes hydrophiles compris dans des motifs de répétition sont souvent considérés comme des fonctions de polymérisations. Il s'agit par exemple de groupes, ou fonctions, de formules -COO- (polyesters), -O- (polyethers), -CONH- (polyamide), -OCOO- (polycarbonate), -NH-COO- (polyuréthane), -N< (polyamine), -NH-CO-NH- (urée), -CO-NH-CO- (imide).

On note qu'il n'est pas exclu que des extrémités de chaînes polymériques comprennent des groupes hydrophobes, tels que des groupes alkyles. Il n'est pas exclu non plus que des extrémités de chaînes polymériques comprennent des groupes non ioniques, hydrophiles ou hydrophobes. La présence de tels groupes peut aider à moduler les propriétés du polymère dendritique.

Le polymère dendritique comprend de préférence des groupes ioniques ou potentiellement ioniques (en fonction par exemple du pH) aux extrémités des chaînes polymériques. De plus la nature et les propriétés de ces groupes peuvent être plus facilement contrôlée, modifiée ou variée, soit au cours de la polymérisation, soit après, par post-fonctionnalisation.

Des exemples de groupes ioniques incluent:

- des groupes acides tels que des groupes sulfoniques, phosphoniques, acides carboxyliques, et leurs formes basiques sulfonates, phosphate, phosphonate, carboxylate (groupes anioniques),
- des groupes amines, primaires, secondaires, tertiaires, leurs formes acides ammonium, et les groupes ammonium quaternaires (groupes cationiques).

On mentionne que l'hydrophilie et/ou le caractère ionique d'un groupe peut dépendre du pH. Dans la présente demande on désigne par groupe hydrophile, respectivement ionique, des groupes qui sont hydrophiles, respectivement ioniques, à tout pH, ainsi que des groupes dont l'hydrophilie, respectivement le caractère ionique, dépend du pH (groupes potentiellement hydrophiles).

Des exemples de polymères dendritiques incluent

- les dendrimères de squelette polypropylène imine, tels que la gamme Starburst® mise sur le marché par la société DSM,
- les dendrimères de squelette polyamidoester (ou polyesteramide), tels que la gamme Hybrane® mise sur le marché par la société DSM,
- les dendrimères de squelette polyamidoamine (PAMAM)
- les dendrimères polyether
- les polymères hyperbranchés diaminobutane-aminopropyles DAB(PA)<sub>n</sub>

- les polyesters hyperbranchés, tels que la gamme BOLTORN® mise sur le marché par la société Perstorp.

Les polyesters hyperbranchés et les polyamides hyperbranchés sont notamment des polymères dendritiques particulièrement adaptés à la mise en œuvre de l'invention.

5

Selon un mode de réalisation intéressant, le polymère dendritique est un polymère susceptible d'être obtenu par un procédé comprenant les étapes suivantes:

Etape a) polycondensation d'au moins un monomère plurifonctionnel de formule (I), comprenant au moins trois fonctions réactives de polycondensation,

10



formule dans laquelle

- f est un nombre entier supérieur ou égal à 2, de préférence va de 2 à 10, tout particulièrement est égal à 2
- le symbole A représente une fonction réactive ou un groupe porteur d'une fonction réactive choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato, ou leurs précurseurs
- le symbole B représente une fonction réactive ou un groupe porteur d'une fonction réactive choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato ou leurs précurseurs, antagoniste de A
- le symbole R représente un reste hydrocarbonné polyvalent aliphatique linéaire ou ramifié, cycloaliphatique ou aromatique contenant de 1 à 50, de préférence de 3 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou de phosphore, ledit reste portant éventuellement des fonctions ou des groupes fonctionnels non susceptibles de réagir avec les fonctions A et B,

25

Etape b) éventuellement, fonctionnalisation ionique, anionique ou cationique, au moins partielle du polymère obtenu à l'étape de polycondensation.

Le symbole B représente une fonction réactive antagoniste de la fonction réactive A; cela signifie que la fonction B est susceptible de réagir avec la fonction A par condensation.

30

Ainsi, les fonctions antagonistes

- d'une fonction amino, sont notamment les fonctions carboxy (formation d'un amide), isocyanato (formation d'une urée), oxiranyle (formation d'une amine secondaire ou tertiaire  $\beta$ -hydroxylée)

35

- d'une fonction carboxy, sont notamment les fonctions amino (formation d'un amide), hydroxy (formation d'un ester), isocyanato (formation d'un amide).

- d'une fonction hydroxy, sont notamment les fonctions carboxy (formation d'un ester), oxiranyle (formation d'un éther), isocyanato (formation d'un amide)
- d'une fonction oxiranyle, sont notamment les fonctions hydroxy (formation d'un éther), carboxy (formation d'un ester), amino (formation d'une amine secondaire ou tertiaire  $\beta$ -hydroxylée)
- d'une fonction isocyanato, sont notamment les fonctions amino, hydroxy, carboxy
- d'une fonction halogéno, sont notamment les fonctions hydroxy.

Parmi les précurseurs de fonction amino, on peut citer notamment les sels d'amine, comme les chlorhydrates.

- 10 Parmi les précurseurs de fonction carboxy, on peut citer notamment les esters, de préférence en C1-C4, tout particulièrement en C1-C2, les halogénures d'acide, anhydrides, amides.

Parmi les précurseurs de fonction hydroxy, on peut citer notamment les époxy.

- 15 Selon une variante de réalisation ladite opération de polycondensation est réalisée en outre en présence:

- d'au moins un monomère bifonctionnel sous forme linéaire de formule (II) ou sous la forme cyclique correspondante, comprenant deux fonctions réactives de polycondensation/polymérisation



- 20 formule dans laquelle:

- le symbole A', identique à ou différent de A, représente une fonction réactive choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato, ou leurs précurseurs, antagoniste de B et B'
  - le symbole B', identique à ou différent de B, représente une fonction réactive choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato, ou leurs précurseurs, antagoniste de A et A'
  - le symbole R', identique à ou différent de R, représente un reste hydrocarbonné polyvalent aliphatique linéaire ou ramifié, cycloaliphatique ou aromatique contenant de 1 à 50, de préférence de 3 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou de phosphore, ledit reste portant éventuellement des fonctions ou des groupes fonctionnels non susceptibles de réagir avec les fonctions A, A', B et B'
- \* la fonction réactive A', étant susceptible de réagir avec la fonction B et/ou la fonction B' par condensation ;
- 35 \* la fonction réactive B', étant susceptible de réagir avec la fonction A et/ou la fonction A' par condensation ;



- et/ou d'au moins un monomère « cœur » de formule (III), comprenant au moins une fonction susceptible de réagir par condensation avec le monomère de formule (I) et/ou le monomère de formule (II)



5 formule dans laquelle

- n est un nombre entier supérieur ou égal à 1, de préférence va de 1 à 100, tout particulièrement de 1 à 20

- le symbole B'' représente une fonction réactive, identique ou différente de B ou B', choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato, ou leurs précurseurs, antagoniste de A et A'

- le symbole R<sup>1</sup> représente un reste hydrocarbonné polyvalent aliphatique linéaire ou ramifié, cycloaliphatique ou aromatique contenant de 1 à 50, de préférence de 3 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou de phosphore, ou un reste organosiloxane ou polyorganosiloxane, ledit reste R<sup>1</sup> portant éventuellement des fonctions ou des groupes fonctionnels non susceptibles de réagir avec les fonctions A, A', B, B' et B''

\* la fonction réactive B'', étant susceptible de réagir avec la fonction A et/ou la fonction A' par condensation ;

- et/ou au moins monomère monofonctionnel « limiteur de chaîne » de formule (IV)



formule dans laquelle

- le symbole A'' représente une fonction réactive, identique à ou différente de A ou A', choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato, ou leurs précurseurs, antagoniste de B, B' et B''

- le symbole R<sup>2</sup> représente un reste hydrocarbonné polyvalent aliphatique linéaire ou ramifié, cycloaliphatique ou aromatique contenant de 1 à 50, de préférence de 3 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou de phosphore, ou un reste organosiloxane ou polyorganosiloxane, ledit reste R<sup>2</sup> portant éventuellement des fonctions ou des groupes fonctionnels non susceptibles de réagir avec les fonctions A, A', A'', B, B' et B''

\* la fonction réactive A'', étant susceptible de réagir avec la fonction B et/ou la fonction B' et/ou la fonction B'' par condensation ;

- au moins une des fonctions réactives d'au moins un des monomères de formule (II), (III) ou (IV) étant susceptible de réagir avec une fonction antagoniste du monomère plurifonctionnel de formule (I) .

5 D'une manière préférentielle, les fonctions A, A', A'' et B, B', B'' sont choisies parmi les fonctions réactives ou un groupes porteurs de fonctions réactives choisies parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle ou leurs précurseurs. Encore plus préférentiellement lesdites fonctions sont choisies parmi les fonctions réactives ou un groupes porteurs de fonctions réactives amino et carboxy, ou leurs précurseurs.

Pour une bonne réalisation de l'invention:

- 10 - le rapport molaire du monomère de formule (I) au monomère de formule (II) est avantageusement supérieur à 0,05, de préférence va de 0,125 à 2;
- le rapport molaire du monomère de formule (III) au monomère de formule (I) est avantageusement inférieur ou égal à 1, de préférence inférieur ou égal à 1/2, et encore plus préférentiellement va de 0 à 1/3 ; ledit rapport va tout particulièrement de
- 15 0 à 1/5 ;
- le rapport molaire du monomère de formule (IV) au monomère de formule (I) est avantageusement inférieur ou égal à 10, de préférence inférieur ou égal à 5 ; ledit rapport va tout particulièrement de 0 à 2, lorsque f est égal à 2.

20 L'entité élémentaire considérée pour définir les différents rapports molaires est la molécule.

Il va de soi que l'expression « réaction de condensation » inclut également la notion de réaction d'addition lorsqu'une ou plusieurs fonctions antagonistes d'au moins un des monomères mis en œuvre est incluse dans un cycle (lactames, lactones, époxydes par exemple).

25 A titre d'exemple de monomère (I), on peut citer :

- l'acide 5-amino-isophtalique,
- l'acide 6-amino-undécanedioïque,
- le diacide 3-aminopimélique,
- l'acide aspartique,
- 30 - l'acide glutamique,
- l'acide 3,5-diaminobenzoïque,
- l'acide 3,4-diaminobenzoïque,
- la lysine,
- l'acide  $\alpha,\alpha$ -bis(hydroxyméthyl)-propionique
- 35 - l'acide  $\alpha,\alpha$ -bis(hydroxyméthyl)-butyrique
- l'acide  $\alpha,\alpha,\alpha$ -tris(hydroxyméthyl)-acétique

- l'acide  $\alpha,\alpha$ -bis(hydroxyméthyl)-valérique
- l'acide  $\alpha,\alpha$ -bis(hydroxy)-propionique
- l'acide 3,5-dihydroxybenzoïque
- ou leurs mélanges

5           A titre d'exemple de monomère bifonctionnel de formule (II), on peut citer :

- l' $\epsilon$ -caprolactame
- l'acide aminocaproïque,
- l'acide para ou métaaminobenzoïque,
- l'acide amino-11-undécanoïque,
- 10   - le lauryllactame
- l'acide amino-12-dodécanoïque
- l'acide hydroxyacétique (acide glycolique)
- l'acide hydroxyvalérique
- l'acide hydroxypropionique
- 15   - l'acide hydroxypivalique
- le glycolide
- la  $\delta$ -valérolactone
- la  $\beta$ -propiolactone
- l' $\epsilon$ -caprolactone
- 20   - le lactide
- l'acide lactique
- ou leurs mélanges

Plus préférentiellement, les monomères bifonctionnels de formule (II) sont les monomères utilisés pour la fabrication de polyamides thermoplastiques linéaires.

25   Ainsi, on peut citer les composés  $\omega$ -aminoalcanoïques comportant une chaîne hydrocarbonée ayant de 4 à 12 atomes de carbone, ou les lactames dérivés de ces acides aminés comme l' $\epsilon$ -caprolactame. Le monomère bifonctionnel préféré pour la mise en œuvre de l'invention est l' $\epsilon$ -caprolactame.

30   Selon une modalité avantageuse de l'invention, au moins une partie des monomères bifonctionnels (II) se trouvent sous forme de prépolymère.

A titre d'exemples de monomère (III), on peut citer :

- les monoamines aromatiques ou aliphatiques, comme la dodécylamine, l'octadécylamine, la benzylamine ...
- les monoacides aromatiques ou aliphatiques contenant de 1 à 32 atomes de
- 35   carbone, comme l'acide benzoïque, l'acide acétique, l'acide propionique, les acides gras saturés ou non (acide dodécanoïque, oléique, palmitique, stéarique ...)

- les alcools ou époxydes monofonctionnels, comme l'oxyde d'éthylène, l'épichlorhydrine ...
  - les isocyanates comme le phénylisocyanate ...
  - les diamines biprimaires, de préférence aliphatiques saturées linéaires ou ramifiées
  - 5 ayant de 6 à 36 atomes de carbone telles que, par exemple, l'hexaméthylènediamine, la triméthylhexaméthylène-diamine, la tétraméthylènediamine, la n-xylènediamine
  - des diacides carboxyliques aliphatiques saturés ayant de 6 à 36 atomes de carbone tels que, par exemple, l'acide adipique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide ou l'anhydride maléïque
  - 10 - les alcools ou époxydes difonctionnels, comme l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le pentanediol, les glycidyl éthers d'alcools monofonctionnels contenant de 1 à 24 atomes de carbone
  - les diisocyanates, comme les toluène diisocyanates, l'hexaméthylène diisocyanate, le phényl diisocyanate, l'isophorone diisocyanate
  - 15 - des triamines, triacides ou polyacides aromatiques ou aliphatiques, triols ou polyols commela N,N,N-tris(amino-2 éthyl) amine, la mélamine ..., l'acide citrique, l'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique ..., la 2,2,6,6-tetra-( $\beta$ -carboxyéthyl)cyclohexanone, le triméthylolpropane, le glycérol, le pentaerythritol, les glycidyl éthers d'alcools di-, tri- ou poly-fonctionnels
  - 20 - des composés polymères tels que les polyoxyalkylènes poly- ou mono- aminés commercialisés sous la marque JEFFAMINE<sup>®</sup>,
  - les polyorganosiloxanes aminés, comme les polydiméthylsiloxane aminés.
- Les monomères (III), "coeur" préférés sont : l'hexaméthylène-diamine, l'acide adipique, la JEFFAMINE<sup>®</sup> T403 commercialisée par la société Huntsman, l'acide
- 25 1,3,5-benzène tricarboxylique, la 2,2,6,6-tetra-( $\beta$ -carboxyéthyl)cyclohexanone.
- A titre d'exemples, les monomères (IV), on peut citer:
- les monoamines aromatiques ou aliphatiques, comme la dodécylamine, l'octadécylamine, la benzylamine. La plupart de ces composés sont généralement considérés comme hydrophobes, non ioniques.
  - 30 - les monoacides aromatiques ou aliphatiques contenant de 1 à 32 atomes de carbone, comme l'acide benzoïque, l'acide acétique, l'acide propionique, les acides gras saturés ou non (acide dodécanoïque, oléïque, palmitique, stéarique ...). La plupart de ces composés sont généralement considérés comme hydrophobes, non ioniques.

- les alcools ou époxydes monofonctionnels, comme l'oxyde d'éthylène, l'épichlorhydrine. La plupart de ces composés sont généralement considérés comme hydrophobes, non ioniques.
- les isocyanates comme le phénylisocyanate. La plupart de ces composés sont généralement considérés comme hydrophobes, non ioniques.
- 5 - des composés polymères tels que les polyoxyalkylènes monoaminés par exemple commercialisés sous la marque JEFFAMINE M<sup>®</sup>, comme les JEFFAMINE M 1000<sup>®</sup> et JEFFAMINE M 2070<sup>®</sup>. La plupart de ces composés sont généralement considérés comme hydrophiles, non ioniques.
- 10 - des chaînes silicones monoaminées, comme les polydiméthylsiloxane monoaminé. La plupart de ces composés sont généralement considérés comme hydrophobes, non ioniques.
- la N,N-DiMéthyl Amino Propyl Amine (hydrophile ou potentiellement hydrophile, cationique ou potentiellement cationique, car basique ou quaternisable par exemple avec du dimethylsufate).
- 15 - la N,N-DiEthyl Amino Propyl Amine (hydrophile ou potentiellement hydrophile, cationique ou potentiellement cationique, car basique ou quaternisable par exemple avec du dimethylsufate).
- la N,N-DiButhyl Amino Propyl Amine (hydrophile ou potentiellement hydrophile, cationique ou potentiellement cationique, car basique ou quaternisable par exemple avec du dimethylsufate).
- 20 - La N-(amino-3 propyl) morpholine (hydrophile ou potentiellement hydrophile, cationique ou potentiellement cationique, car basique ou quaternisable par exemple avec du dimethylsufate).
- 25 - La N-Méthyl N'-(Amino-3 Propyl) Piperazine (hydrophile ou potentiellement hydrophile, cationique ou potentiellement cationique, car basique ou quaternisable par exemple avec du dimethylsufate).
- La N(Amino-3 Propyl) Piperidine (hydrophile ou potentiellement hydrophile, cationique ou potentiellement cationique, car basique ou quaternisable par exemple avec du dimethylsufate).
- 30 - les mélanges de ces composés.

Parmi les groupes fonctionnels pouvant être présents dans les monomères (I) à (IV), et non susceptibles de réagir avec les fonctions A, A', A'', B, B' et B'', on peut mentionner notamment des fonctions susceptibles d'apporter ou d'améliorer l'hydrophilie, ou de conférer un caractère ionique à, des polymères dendritiques mis en œuvre selon l'invention. A titre d'exemple on peut mentionner les fonctions

ammonium quaternaire (cationique), nitrile (anionique), sulfonate (anionique), phosphonate (anionique), phosphate (anionique), hydroxyle (non ionique), polyoxyde d'éthylène, éther (non ionique), amine tertiaire (basique ou quaternisable, potentiellement cationique).

5 On peut citer notamment:

- l'acide 4-amino-benzène sulfonique (anionique) et ses sels d'ammonium ou de métaux alcalin, de sodium notamment [monomère de formule (II)]
- l'acide 5-sulfo salicylique (anionique) [monomère de formule (II)]
- l'acide D ou L 2-amino 5-phosphoro valérique (anionique) [monomère de formule

10 (II)]

- l'acide sulfobenzoïque (anionique) et ses sels d'ammonium ou de métaux alcalins [monomère de formule (III) ou (IV)]
- le chlorure d'époxypropyltriméthylammonium (cationique) [monomère de formule (III) ou (IV)]

15 - le polyethylene glycol polytioxyde (non ionique) ;

- l'acide amino méthyl phosphonique [monomère de formule (IV)].

Les fonctions hydrophiles et/ou ioniques peuvent en particulier être portées par le monomère (IV), par exemple par un des monomères suivants:

- des composés polymères tels que les polyoxyalkylènes monoaminés par exemple commercialisés sous la marque JEFFAMINE M<sup>®</sup>, comme les JEFFAMINE M 1000<sup>®</sup> et JEFFAMINE M 2070<sup>®</sup>. La plupart de ces composés sont généralement considérés

20

- comme hydrophiles et non ioniques.
- la N,N-DiMéthyl Amino Propyl Amine (hydrophile ou potentiellement hydrophile, cationique ou potentiellement cationique, car basique ou quaternisable par exemple

25

- avec du dimethylsulfate).
- la N,N-DiEthyl Amino Propyl Amine (hydrophile ou potentiellement hydrophile, cationique ou potentiellement cationique, car basique ou quaternisable par exemple

30

- avec du dimethylsulfate).
- la N,N-DiButhyl Amino Propyl Amine (hydrophile ou potentiellement hydrophile, cationique ou potentiellement cationique, car basique ou quaternisable par exemple

- avec du dimethylsulfate).
- La N-(amino-3 propyl) morpholine (hydrophile ou potentiellement hydrophile, cationique ou potentiellement cationique, car basique ou quaternisable par exemple

- La N-Méthyl N'(Amino-3 Propyl) Piperazine (hydrophile ou potentiellement hydrophile, cationique ou potentiellement cationique, car basique ou quaternisable par exemple avec du dimethylsufate).
- La N-(Amino-3 Propyl) Piperidine (hydrophile ou potentiellement hydrophile, cationique ou potentiellement cationique, car basique ou quaternisable par exemple avec du dimethylsufate).

Enfin, il n'est pas exclu que le polymère dendritique porte aux extrémité des chaînes polymériques un mélange de groupes hydrophiles et de groupes hydrophobes, et/ou des mélanges de groupes ioniques et non ioniques, par exemple apportés par des monomères (IV) et/ou contrôle acido-basique. On peut ainsi moduler les propriétés émulsifiantes, et le cas échéant rendre l'action du polymère dendritique sensible à des conditions externes.

Les polymères dendritiques décrits ci dessus, peuvent être assimilés à des structures arborescentes dotées d'un point focal formé par la fonction **A** et d'une périphérie garnie de terminaisons **B**. On précise que le fait que la périphérie soit garnie de terminaisons B n'exclut pas que des terminaison B soient présentes à des extrémités de chaînes situées plus au cœur du polymère dendritique.

Par ailleurs, quand il sont présents, les monomères bifonctionnels (II) sont des éléments d'espacement dans la structure tridimensionnelle. Ils permettent un contrôle de la densité de branchement.

Quand ils sont présents, les monomères (III) forment des noyaux. Les monomères monofonctionnels (IV) "limiteur de chaîne", sont situés en périphérie des dendrimères. On précise que le fait que la périphérie soit garnie de monomères monofonctionnels (IV) n'exclut pas que des monomères monofonctionnels (IV) soient présents à des extrémités de chaînes situées plus au cœur du polymère dendritique.

La présence de monomères (III) et (IV) permet notamment de contrôler le poids moléculaire.

D'une manière préférentielle, les polymères dendritiques mis en œuvre selon l'invention, sont des polyamides hyperbranchés; ils sont obtenus à partir d'au moins un monomère de formule (I) présentant comme fonctions réactives de polycondensation, des fonctions amino, et des fonctions antagonistes carboxy, ou d'une composition monomère contenant en outre au moins un monomère de formule (II) et/ou (III) et/ou (IV) présentant le ou les même(s) type(s) de fonction(s) réactive(s) de polycondensation, tout ou partie du ou des monomères de formule (II) pouvant être remplacé par un lactame.

L'opération de polycondensation/polymérisation peut être réalisée d'une manière connue en phase fondue ou solvant, le monomère de formule (II), lorsqu'il est présent, pouvant jouer favorablement le rôle de solvant.

L'opération peut être favorablement réalisée en présence d'au moins un catalyseur de polycondensation et éventuellement d'au moins un composé anti-oxydant. De tels catalyseurs et composés antioxydants sont connus de l'homme du métier. A titre d'exemple de catalyseurs, on peut citer les composés phosphorés tels que l'acide phosphorique, l'acide phosphoreux, l'acide hypophosphoreux, les acides phenylphosphoniques, tels que l'acide 2-(2'-pyridyl) ethylphosphonique, les phosphites tels que le tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite. A titre d'exemple d'antioxydant, on peut citer les antioxydants à base phénolique bi-encombrés, tels que la N,N'-hexaméthylène bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamamide), le 5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl sulfure.

Des polyamides hyperbranchés présentant des fonctionnalités hydrophiles nonréactives avec les fonctions A, A', A'', B, B' et B'', peuvent être obtenus par mise en œuvre d'un monomère de formule (III) et/ou (IV) présentant un ou plusieurs groupes polyoxyéthylène (par exemple monomère de la famille des polyoxyalkylènes aminés JEFFAMINES) et/ou un monomère de formule (IV) présentant des fonctions ammonium quaternaire (cationique), nitrile, sulfonate (anionique), phosphonate (anionique), phosphate (anionique).

Un autre mode de réalisation consiste, après préparation d'un polymère hyperbranché par polycondensation de monomères non fonctionnalisés, à modifier les fonctions terminales dudit polyamide hyperbranché par réaction avec un composé présentant des fonctions hydrophiles et/ou ioniques ou potentiellement ioniques. Il peut par exemple s'agir d'un composé présentant un groupe amine tertiaires (potentiellement cationique), ammonium quaternaire (cationique), nitrile, sulfonate (anionique), phosphonate (anionique), phosphate (anionique) ou des groupes polyoxyéthylènes. Les fonctions terminales peuvent aussi être modifiées par simple réactions de type acido-basique, en ionisant totalement ou partiellement les groupes compris en bouts de chaînes. Par exemple des groupes terminaux de type acide carboxylique (par exemple des groupes B, B', et/ou B''), peuvent être rendus anioniques par ajout d'une base. Des groupes terminaux de type amine (par exemple des groupes B, B', et/ou B''), peuvent être rendus cationiques par ajout d'un acide.

On note que la fonctionnalisation peut être totale ou partielle. Elle est de préférence supérieure à 25% en nombre, par rapport à la totalité des groupes fonctionnels libres portés (B, B', B'').



On note qu'il n'est pas exclu d'effectuer une fonctionnalisation partielle hydrophobe après la préparation du polymère dendritique.

La masse molaire en poids desdits polymères dendritiques, polyamides  
5 hyperbranchés en particulier, peut aller de 500 à 1 000 000 g/mol, de préférence de 1000 à 500 000 g/mol, encore plus préférablement de 3000 à 20000 g/mol.

La masse molaire en poids peut être mesurée par chromatographie par exclusion  
de taille. La mesure est effectuée dans une phase éluante composée de 70% en  
volume d'eau Millipore 18 mégahms et de 30% en volume de méthanol, contenant  
10 0,1 M de  $\text{NaNO}_3$ ; elle est ajustée à pH 10 (1/1000  $\text{NH}_4\text{OH}$  25%).

La masse molaire en poids est établie de manière connue par l'intermédiaire de  
valeurs de diffusion de la lumière.

#### Tensioactif (b) anionique

15 Les tensioactifs anioniques peuvent notamment être choisis parmi les composés suivants:

- les alkylesters sulfonates de formule  $\text{R-CH(SO}_3\text{M)-COOR'}$ , où R représente un radical alkyle en  $\text{C}_8\text{-C}_{20}$ , de préférence en  $\text{C}_{10}\text{-C}_{16}$ , R' un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , de préférence en  $\text{C}_1\text{-C}_3$  et M un cation alcalin (sodium, potassium, lithium), ammonium  
20 substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine...). On peut citer tout particulièrement les méthyl ester sulfonates dont le radical R est en  $\text{C}_{14}\text{-C}_{16}$  ;
- les alkylsulfates de formule  $\text{ROSO}_3\text{M}$ , où R représente un radical alkyle ou  
25 hydroxyalkyle en  $\text{C}_5\text{-C}_{24}$ , de préférence en  $\text{C}_{10}\text{-C}_{18}$ , M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 30 motifs, de préférence de 0,5 à 10 motifs OE et/ou OP;
- les alkylamides sulfatés de formule  $\text{RCONHR'OSO}_3\text{M}$  où R représente un radical  
30 alkyle en  $\text{C}_2\text{-C}_{22}$ , de préférence en  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ , R' un radical alkyle en  $\text{C}_2\text{-C}_3$ , M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP;
- les sels d'acides gras saturés ou insaturés en  $\text{C}_8\text{-C}_{24}$ , de préférence en  $\text{C}_{14}\text{-C}_{20}$ ,  
35 - les alkylbenzènesulfonates en  $\text{C}_9\text{-C}_{20}$ ,  
- les alkylsulfonates primaires ou secondaires en  $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ ,  
- les alkylglycérol sulfonates,

- les acides polycarboxyliques sulfonés décrits dans GB-A-1 082 179,
- les sulfonates de paraffine,
- les N-acyl N-alkyltaurates,
- les alkylphosphates,
- 5 - les iséthionates,
- les alkylsuccinamates les alkylsulfosuccinates,
- les monoesters ou diesters de sulfosuccinates,
- les N-acyl sarcosinates,
- les sulfates d'alkylglycosides,
- 10 - les polyéthoxycarboxylates ; le cation étant un métal alcalin (sodium, potassium, lithium), un reste ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine...)
- leurs mélanges ou associations.

15

#### Tensioactif (b) cationique

Les tensioactifs cationiques peuvent notamment être choisis parmi les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyéthoxylées, les sels d'ammonium quaternaires tels que les chlorures ou les bromures de

20 tetraalkylammonium, d'alkylamidoalkylammonium, de trialkylbenzylammonium, de trialkylhydroxyalkylammonium, ou d'alkylpyridinium, les dérivés d'imidazoline, les oxydes d'amines à caractère cationique, leurs mélanges ou associations.

#### Tensioactif (d) amphotère ou zwitterionique

- 25 Ces tensioactifs (amphotères vrais comprenant un groupe ioniques et un groupe potentiellement ionique de charge opposée, ou zwitterioniques comprenant simultanément deux charges opposées) peuvent notamment être choisis parmi les tensioactifs suivants:
- les bétaines de manière générale, notamment carboxybétaines de par exemple la
  - 30 lauryl bétaine (Mirataine BB de la société Rhodia) ou l'octylbétaine; les amidoalkylbétaines, comme la cocamidopropyl bétaine (CAPB) (Mirataine BDJ de la société Rhodia Chimie) ;
  - les sulfo-bétaines ou sultaines comme la cocamidopropyl hydroxy sultaine (Mirataine CBS de la société Rhodia) ;
  - 35 - les alkylamphoacétates et alkylamphodiacétates, comme par exemple comprenant une chaîne coco ou lauryle (Miranol C2M, C32, L32 notamment, de la société Rhodia) ;
  - les alkylamphopropionates ou les alkylamphodipropionates, (Miranol C2M SF) ;

- les alkyl amphohydroxypropyl sultaines (Miranol CS),
- leurs mélanges ou associations.

#### Tensioactif (d) neutre

- 5 Ces tensioactifs peuvent notamment être choisis parmi les tensioactifs suivants:
- les alcools gras alcoylés ;
  - les triglycérides alcoylés
  - les acides gras alcoylés
  - les esters de sorbitan alcoylés
  - 10 - les amines grasses alcoylées
  - les di(phényl-1 éthyl) phénols alcoylés
  - les tri(phényl-1 éthyl) phénols alcoylés
  - les alkyls phénols alcoylés
  - les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène avec un composé
  - 15 hydrophobe résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol, tels les Pluronic commercialisés par BASF ;
  - les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène le composé résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec l'éthylènediamine, tels les Tetronic commercialisés par BASF ;
  - 20 - les alkylpolyglycosides comme ceux décrits dans US 4565647 ;
  - les amides d'acides gras par exemple en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> ,
  - leurs mélanges ou associations.

#### Polymère (c) polyanionique ou polycationique

- 25 Le polymère (c) est un polymère qui comprend plusieurs unités portant une charge, cationiques ou anioniques. Le polymère (c) peut être un polymère synthétique, ou un polymère dérivé d'un polymère naturel. De tels polymères sont connus de l'homme du métier. On se réfère aussi parfois à des "polyelectrolytes".

- On note que le caractère polyanionique ou polycationique d'un polymère peut
- 30 dépendre du pH (le polymère peut être potentiellement polyanionique ou polycationique selon le pH de la phase aqueuse). Ainsi, le pH de la composition et le polymère sont tels que ce dernier est polyanionique ou polycationique. Pour simplifier, pour la description et la définition des polymères de la composition, on considère comme "polyanionique" un polymère comprenant des unités anioniques ou potentiellement anioniques sous
- 35 forme neutre, ou comme "polycationique" un polymère comprenant des unités cationiques ou potentiellement cationiques sous forme neutre.

Le polymère (c) est avantageusement hydrosoluble ou hydrodispersable.

Polymère (c) d'origine naturelle:

On peut citer notamment les dérivés cationiques de la cellulose et les dérivés cationiques des guar, éventuellement hydroxyalkylés.

- 5 Parmi les polymères cationiques préférentiels, on peut mentionner les dérivés hydroxyalkylés (en C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>) des guar cationiques comme notamment le chlorure d'hydroxypropyltrimonium hydroxypropyl guar (JAGUAR C162 et JAGUAR C2000, JAGUAR C1000 commercialisés par Rhodia) et les dérivés cationiques de la cellulose, comme notamment l'éther de poly(oxyéthanediyl-1,2) hydroxy-2 chlorure de
- 10 triméthylammonium-3 propyl cellulose ou polyquaternium-10 (Polymer JR400 commercialisé par Union Carbide). Les chlorures d'hydroxypropyltrimonium guar peuvent aussi être utilisés, par exemple le Jaguar C-13S, C-14S, C-17, Excel, tous commercialisés par Rhodia.

- La cationicité de ces polymères est variable ; ainsi dans le cas des dérivés
- 15 hydroxypropylés de guar cationique comme les JAGUARS C162 et C2000 commercialisés par la société Rhodia, le degré d'hydroxypropylation ("molar substitution" ou MS) sera compris entre 0,02 et 1,2 et le degré de cationicité ("degree of substitution" ou DS) sera compris entre 0,01 et 0,6. Ces produits peuvent être éventuellement fonctionnalisés par des groupes hydrophobes comme des chaînes
- 20 alkyles.

- Ces polymères cationiques peuvent éventuellement être fonctionnalisés par des groupements anioniques comme des groupes carboxyméthyl, sulfate, sulfonate ou phosphate, à la condition que le degré de substitution de ces groupes anioniques soit dans tous les cas inférieur au degré de substitution des groupes cationiques.

- 25 On peut également utiliser des dérivés cellulosiques cationiques comme le chlorure de cellulose 2-(2-hydroxy-3-(triméthylammonium)propoxy)ethyl ether, ou le polyquaternium-10 (polymère JR400 commercialisé par Union Carbide).

- Ces polymères cationiques (a') présentent généralement une masse moléculaire d'au moins 2000, le plus généralement de l'ordre de 200 000 à 3 000 000.

30

Polymère (c) synthétique

- Le polymère (c) peut être un polymère synthétique comprenant des unités cationiques (incluant potentiellement cationique) et/ou des unités anioniques (incluant potentiellement anionique). Il peut s'agir d'un homopolymère. Il peut également s'agir
- 35 d'un copolymère comprenant au moins deux unités différentes (par exemple des unités cationiques ou anioniques et des unités neutres). Il peut s'agir d'un polymère ou copolymère anionisé ou cationisé par un traitement subséquent à polymérisation.

Des polymères avantageux sont des (co)polymères cationiques (incluant potentiellement cationiques) comprenant des unités dérivant de monomères cationiques (incluant potentiellement cationiques), éventuellement des unités dérivant de monomères anioniques (incluant potentiellement anioniques), et éventuellement unités  
5 neutres dérivant de monomères neutres (hydrophiles et/ou hydrophobes).

Des polymères avantageux sont des (co)polymères anioniques (incluant potentiellement anioniques) comprenant des unités dérivant de monomères anioniques (incluant potentiellement anioniques), éventuellement des unités dérivant de monomères cationiques (incluant potentiellement cationiques), et éventuellement unités  
10 neutres dérivant de monomères neutres (hydrophiles et/ou hydrophobes).

Le polymère (c) est avantageusement hydrosoluble ou hydrodispersable. S'il comprend des unités neutres, celles-ci sont avantageusement hydrophiles. Il n'est toutefois pas exclu qu'il comprenne des unités neutres hydrophobes.

De tels polymères, copolymères, unités, monomères et procédés sont connus de  
15 l'homme du métier.

A titre d'exemples de monomères utiles, on peut citer les monomères ci-dessous.

A titre d'exemples de monomères potentiellement cationiques on peut mentionner:

- 20 • les N,N(dialkylaminowalkyl)amides d'acides carboxyliques  $\alpha$ - $\beta$  monoéthyléniquement insaturés comme le N,N-diméthylaminométhyl -acrylamide ou -méthacrylamide, le 2(N,N-diméthylamino)éthyl-acrylamide ou -méthacrylamide, le 3(N,N-diméthylamino)propyl-acrylamide ou -méthacrylamide, le 4(N,N-diméthylamino)butyl-acrylamide ou  
25 -méthacrylamide
- les aminoesters  $\alpha$ - $\beta$  monoéthyléniquement insaturés comme le 2(diméthyl amino)éthyl acrylate (ADAM), 2(diméthyl amino)éthyl méthacrylate (DMAM), le 3(diméthyl amino)propyl méthacrylate, le 2(tertiobutylamino)éthyl méthacrylate, le 2(dipentylamino)éthyl méthacrylate, le 2(diéthylamino)éthyl méthacrylate
- 30 • les vinylpyridines
- la vinyl amine
- les vinylimidazolines
- des monomères précurseurs de fonctions amines tels que le N-vinyl formamide, le N-vinyl acétamide, ... qui engendrent des fonctions amines primaires par simple  
35 hydrolyse acide ou basique.

A titre d'exemples de monomères cationiques on peut mentionner:

- les monomères ammoniumacryloyles ou acryloyloxy comme
  - le chlorure de triméthylammoniumpropylméthacrylate,
  - le chlorure ou le bromure de triméthylammoniuméthylacrylamide ou méthacrylamide,
  - le méthylsulfate de triméthylammoniumbutylacrylamide ou méthacrylamide,
  - le méthylsulfate de triméthylammoniumpropylméthacrylamide (MES),
  - le chlorure de (3-méthacrylamidopropyl)triméthylammonium (MAPTAC),
  - le chlorure de (3-acrylamidopropyl)triméthylammonium (APTAC),
  - le chlorure ou le méthylsulfate de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium,
  - le chlorure d'acryloyloxyéthyl triméthylammonium ;
- le bromure, chlorure ou méthylsulfate de 1-éthyl 2-vinylpyridinium, de 1-éthyl 4-vinylpyridinium ;
- les monomères N,N-dialkyldiallylamines comme le chlorure de N,N-diméthyldiallylammonium (DADMAC) ;
- les monomères polyquaternaires comme le chlorure de diméthylaminopropylméthacrylamide, N-(3-chloro-2-hydroxypropyl) triméthylammonium (DIQUAT) ...

20 A titre d'exemples de monomères anioniques ou potentiellement anioniques, dont on peut mentionner:

- des monomères possédant au moins une fonction carboxylique, comme les acides carboxyliques  $\alpha$ - $\beta$  éthyléniquement insaturés ou les anhydrides correspondants, tels que les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique, maleique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, le N-méthacroyl alanine, le N-acryloylglycine et leurs sels hydrosolubles
- des monomères précurseurs de fonctions carboxylates, comme l'acrylate de tertiobutyle, qui engendrent, après polymérisation, des fonctions carboxyliques par hydrolyse.
- des monomères possédant au moins une fonction sulfate ou sulfonate, comme le 2-sulfooxyéthyl méthacrylate, l'acide vinylbenzène sulfonique, l'acide allyl sulfonique, le 2-acrylamido-2méthylpropane sulfonique, l'acrylate ou le méthacrylate de sulfoéthyle, l'acrylate ou le méthacrylate de sulfopropyle et leurs sels hydrosolubles
- des monomères possédant au moins une fonction phosphonate ou phosphate, comme l'acide vinylphosphonique,... les esters de phosphates éthyléniquement insaturés tels que les phosphates dérivés du méthacrylate d'hydroxyéthyle (Empicryl

6835 de RHODIA) et ceux dérivés des méthacrylates de polyoxyalkylènes et leurs sels hydrosolubles.

A titre d'exemples de monomères hydrophiles neutres on peut mentionner:

- 5 • les hydroxyalkylesters d'acides  $\alpha$ - $\beta$  éthyléniquement insaturés comme les acrylates et méthacrylates d'hydroxyéthyle, d'hydroxypropyle, le glycérol monométhacrylate...
- les amides  $\alpha$ - $\beta$  éthyléniquement insaturés comme l'acrylamide, le N,N-diméthyl méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide ...
- 10 • les monomères  $\alpha$ - $\beta$  éthyléniquement insaturés portant un segment polyoxyalkyléné hydrosoluble du type polyoxyde d'éthylène, comme les polyoxyde d'éthylène  $\alpha$ -méthacrylates (BISOMER S20W, S10W, ... de LAPORTE) ou  $\alpha,\omega$ -diméthacrylates, le SIPOMER BEM de RHODIA (méthacrylate de polyoxyéthylène  $\omega$ -béhényle), le SIPOMER SEM-25 de RHODIA (méthacrylate de polyoxyéthylène  $\omega$ -tristyrylphényle) ...
- 15 • les monomères  $\alpha$ - $\beta$  éthyléniquement insaturés précurseurs d'unités ou de segments hydrophiles tels que l'acétate de vinyle qui, une fois polymérisés, peuvent être hydrolysés pour engendrer des unités alcool vinylique ou des segments alcool polyvinylique
- les vinylpyrrolidones
- 20 • les monomères  $\alpha$ - $\beta$  éthyléniquement insaturés de type uréido et en particulier le méthacrylamido de 2-imidazolidinone éthyle (Sipomer WAM II de RHODIA)

A titre d'exemples de monomères hydrophobes on peut mentionner:

- 25 • les monomères vinylaromatiques tels que styrène, alpha-méthylstyrène, vinyltoluène...
- les halogénures de vinyle ou de vinylidène, comme le chlorure de vinyle, chlorure de vinylidène
- les C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alkylesters d'acides  $\alpha$ - $\beta$  monoéthyléniquement insaturés tels que les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle, acrylate de 2-éthylhexyle ...
- 30 • les esters de vinyle ou d'allyle d'acides carboxyliques saturés tels que les acétates, propionates, versatates, stéarates ... de vinyle ou d'allyle
- les nitriles  $\alpha$ - $\beta$  monoéthyléniquement insaturés contenant de 3 à 12 atomes de carbone, comme l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile ...
- les  $\alpha$ -oléfines comme l'éthylène ...
- 35 • les diènes conjugués, comme le butadiène, l'isoprène, le chloroprène,
- les monomères susceptibles de générer des chaînes polydiméthylsiloxane (PDMS).

On peut citer les polymères cationiques synthétiques usuellement utilisés comme conditionneurs dans le domaines de la cosmétique, comme les polyquaternum 2, 6, 7, 11, (dénomination INCI), ou comme le chlorure de polymethacrylamidopropyltrimonium, par exemple commercialisé par Rhodia sous le nom Polycare 133), ou comme les copolymères de DADMAC, d'acide acrylique, et éventuellement d'acrylamide, commercialisés sous la gamme Merquat par Nalco.

#### Particules (e)

La composition peut comprendre des particules solides ou liquides de composés organiques ou inorganiques non hydrosolubles (e). Dans le cas de particules liquides, on peut utiliser aussi le terme "émulsion".

Lesdites particules peuvent être présentes dans lesdites compositions à raison de l'ordre de 0,1 à 10% en poids, de préférence de l'ordre de 0,2 à 2% en poids. Leur taille peut être comprise entre 0,15 et 70 microns.

Parmi les composés organiques insolubles pouvant être présents sous forme de particules en dispersion aqueuse dans lesdites compositions, on peut mentionner les organopolysiloxanes non hydrosolubles et non volatils (appelés également par la suite "silicones non hydrosolubles et non volatils"), parmi lesquels on peut citer les huiles, gommes ou résines polyalkylsiloxanes, polyarylsiloxanes, polyalkylarylsiloxanes, ou leurs dérivés fonctionnalisés non hydrosolubles, ou leurs mélanges, non volatils.

Lesdits organopolysiloxanes sont considérés comme non hydrosolubles et non volatils, lorsque leur solubilité dans l'eau est inférieure à 50g/litre et leur viscosité intrinsèque d'au moins 3000 mPa.s. à 25°C.

A titre d'exemples plus particulier d'organopolysiloxanes ou silicones non hydrosolubles et non volatils, on peut citer des gommes silicones comme par exemple la gomme diphényl diméthicone commercialisée par la société Rhodia, et de préférence les polydiméthylsiloxanes présentant une viscosité au moins égale à 600 000 mPa.s. à 25°C, et de façon encore plus préférentielle, ceux d'une viscosité supérieure à 2 000 000 mPa.s. à 25°C, tels que la Mirasil DM 500000 commercialisée par la société Rhodia.

L'organopolysiloxane ou silicone non hydrosoluble et non volatil se trouve sous forme dispersé au sein de la composition cosmétique le renfermant. Celui-ci se présente sous forme de particules dont la taille peut être choisie en fonction de la nature de la composition cosmétique ou de la performance recherchée pour ladite composition.

D'une manière générale, cette taille peut varier de 0,02 à 70 microns. D'une manière



préférentielle, cette taille est de l'ordre de 1 à 80 microns, tout particulièrement de l'ordre de 1 à 30 microns.

On peut également mentionner comme composés organiques insolubles (e) pouvant être présents sous forme de particules, des huiles pouvant exercer des fonctions conditionnantes, protectrices, ou émoullientes, huiles généralement choisies parmi les alkylmonoglycérides, les alkyl diglycérides, les triglycérides comme les huiles extraites des plantes et des végétaux (huiles de palme, de coprah, de graine de coton, de soja, de tournesol, d'olive, de pépin de raisin, de sésame, d'arachide, de ricin ...) ou les huiles d'origine animale (suif, huiles de poisson ...), des dérivés de ces huiles comme les huiles hydrogénées, les dérivés de la lanoline, les huiles minérales ou les huiles paraffiniques, le perhydrosqualane, le squalène, les diols comme le 1-2-dodécanediol, l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, l'alcool oléique, les esters gras comme le palmitate d'isopropyl, le cocoate d'éthyl-2-hexyl, le myristyl myristate, les esters de l'acide lactique, l'acide stéarique, l'acide béhenique, l'acide isostéarique.

On peut aussi citer des particules d'agents bactéricides ou fongicides afin d'améliorer la désinfection de la peau comme par exemple le triclosan, des agents antipelluculaires comme la zinc pyrithione ou l'octopirox, des agents insecticides comme les pyréthroides naturels ou de synthèse. Ces différentes molécules organiques peuvent le cas échéant être préalablement encapsulées dans des matrices appropriées selon des méthodes connues de l'homme de l'art. Parmi celles-ci, on peut citer à titre d'exemple, l'encapsulation de molécules organiques dans des latex de polymères.

On mentionne que les particules solides ou liquides peuvent être stabilisées dans la composition à l'aide d'agents tels que des agents d'émulsification ou des agents dispersants.

#### Autres ingrédients

La composition peut comprendre des ingrédients autres que ceux mentionnés ci-dessus, par exemple dans la phase aqueuse monophasée.

On peut évidemment utiliser dans la composition des agents de régulation du pH, acides ou bases, par exemple de l'acide citrique, ou de l'hydroxyde de sodium, de potassium ou d'ammonium.

La composition peut comprendre des sels, par exemple du chlorure de sodium ou de potassium.

On cite par exemple les séquestrants, les adoussissants, les modificateurs de mousse, les colorants, les agents nacrants (pearlizers), les agents hydratants, les agents antipelluculaires ou antiséborrhéiques, les agents de mise en suspension, les agents de mise en émulsion, les céramides, les pseudocéramides, les électrolytes, les acides

gras, les esters d'acides gras, les hydroxyacides, les épaississants, les parfums, les conservateurs, les filtres solaires organiques ou minéraux, les protéines, les vitamines, Des polymères, des silicones. Certains de ces composés sont détaillés ci-dessous.

- 5 Les compositions cosmétiques pour les traitements de cheveux et/ou de la peau peuvent notamment comprendre:
- des résines fixatives par exemple choisies parmi les copolymères acrylate de méthyle / acrylamide, copolymères polyvinylméthyléther / anhydride maléique, copolymères acétate de vinyle / acide crotonique, copolymères octylacrylamide /  
10 acrylate de méthyle / butylaminoéthylméthacrylate, polyvinylpyrrolidones, copolymères polyvinylpyrrolidone / méthacrylate de méthyle, copolymères polyvinylpyrrolidone / acétate de vinyle, alcools polyvinyliques, copolymères alcool polyvinylique / acide crotonique, copolymères alcool polyvinylique / anhydride maléique, hydroxypropyl celluloses, hydroxypropyl guars, polystyrène sulfonates de sodium, terpolymères  
15 polyvinylpyrrolidone / éthyl méthacrylate / acide méthacrylique, monométhyl éthers de poly(méthylvinyl éther / acide maléique), polyvinylacétates greffés sur des troncs polyoxyéthylènes (EP-A-219 048), les copolyesters dérivés d'acide, anhydride ou d'un diester téréphtalique et/ou isophtalique et/ou sulfoisophtalique et d'un diol. De manière préférentielle, les résines fixatives sont du type polyvinylpyrrolidone (PVP), copolymères  
20 de polyvinylpyrrolidone et de méthyl méthacrylate, copolymère de polyvinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle (VA), copolymères polytéréphtale d'éthylène glycol / polyéthylène glycol, copolymères polytéréphtalate d'éthylène glycol / polyéthylène glycol / polyisophtalate sulfonate de sodium, et leurs mélanges.
  - des dérivés polymères exerçant une fonction protectrice, par exemple, en quantités de  
25 l'ordre de 0,01-10%, de préférence environ 0,1-5%, et tout particulièrement de l'ordre de 0,2-3% en poids, par exemple des dérivés cellulosiques tels que les hydroxyéthers de cellulose, la méthylcellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxypropyl méthylcellulose, l'hydroxybutyl méthylcellulose ou des polyvinylesters greffés sur des troncs polyalkylènes tels que les polyvinylacétates greffés sur des troncs polyoxyéthylènes  
30 (EP-A-219 048), ou des alcools polyvinyliques.
  - des d'agent plastifiants, par exemple entre 0.1 à 10% de la formulation, de préférence de 1 à 10%, par exemple les adipates, les phtalates, les isophtalates, les azélates, les stéarates, les silicones copolyols, les glycols, l'huile de ricin, ou leurs mélanges.
  - des agents séquestrants des métaux, plus particulièrement ceux séquestrants du  
35 calcium comme les ions citrates.
  - des agents humectants, on peut citer le glycérol, le sorbitol, l'urée, le collagène, la gélatine, l'aloë vera, l'acide hyaluronique.

- 5 - pour diminuer encore l'irritation ou l'agression du cuir chevelu, des polymères hydrosolubles ou hydrodispersables comme le collagène ou certains dérivés non allergisants de protéines animales ou végétales (hydrolysats de protéines de blé par exemple), des hydrocolloïdes naturels (gomme de guar, de caroube, de tara, ...) ou
- 10 issus de procédés de fermentation et les dérivés de ces polycarbohydres comme les celluloses modifiées (par exemple hydroxyéthylcellulose, carboxyméthylcellulose), les dérivés du guar ou de la caroube comme leurs dérivés non-ioniques (par exemple hydroxypropylguar), les dérivés anioniques (carboxyméthylguar et carboxyméthylhydroxypropylguar).
- 15 - des agents conservateurs comme les méthyl, éthyl, propyl et butyl esters de l'acide p-hydroxybenzoïque, le benzoate de sodium, le GERMABEN (nom de marque) ou tout agent chimique évitant la prolifération bactérienne ou des moisissures et utilisé traditionnellement des les compositions cosmétiques sont généralement introduits dans ces compositions à hauteur de 0,01 à 3% en poids. La quantité de ces produits
- 20 est généralement ajustée pour éviter toute prolifération de bactéries, moisissures ou levures dans les compositions cosmétiques.
- des agents modifiants l'activité de l'eau et augmentant fortement la pression osmotique comme les carbohydrates ou des sels.
  - des parfums,
- 25 - des agents opacifiants comme des pigments.
- des polymères viscosants ou gélifiants, comme les polyacrylates réticulés, les dérivés de la cellulose comme l'hydroxypropylcellulose, la carboxyméthylcellulose, les guar et leurs dérivés .... utilisés seuls ou en association, ou les mêmes composés, généralement sous la forme de polymères hydrosolubles modifiés par des groupements
- 30 hydrophobes liés de manière covalente au squelette polymère comme décrit dans le brevet WO 92/16187 et/ou de l'eau pour amener le total des constituants de la formulation à 100%.
- des agents dispersants polymériques en quantité de l'ordre de 0,1-7% en poids, pour contrôler la dureté en calcium et magnésium, agents tels que :
- 35 - les sels hydrosolubles d'acides polycarboxyliques de masse moléculaire de l'ordre de 2000 à 100 000, obtenus par polymérisation ou copolymérisation d'acides carboxyliques éthyléniquement insaturés tels que acide acrylique, acide ou anhydride maléique, acide fumarique, acide itaconique, acide aconitique, acide mesaconique, acide citraconique, acide méthylènemalonique, et tout
- 40 particulièrement les polyacrylates de masse moléculaire de l'ordre de 2000 à 10 000 (US-A-3 308 067), les copolymères d'acide acrylique et d'anhydride maléique de masse moléculaire de l'ordre de 5000 à 75 000 (EP-A-66 915)

- les polyéthylèneglycols de masse moléculaire de l'ordre de 1000 à 50 000.

Les compositions pour les traitements des surfaces dures peuvent notamment comprendre:

- 5 - des épaississants polymériques
- des polymères hydrophilisants
- des polymères anti-salissures
- des anti-mousse
- des agents moussants
- 10 - des agents stabilisant les mousses ou tonifiant les mousses
- des parfumes ou fragrances
- des agents de control du pH et/ou de la dureté de l'eau
- des sels, des charges
- des chélatants
- 15 - des colorants
- des coservateurs,
- des enzymes
- des inhibiteurs de corrosion
- des inhibiteurs de tartre,
- 20 - des teintures,
- des azurants optiques,
- des agents ,
- des solvants
- des opacifiants.

25

#### Traitements de surfaces – Applications

L'invention concerne également un procédé de traitement d'une surface comprenant les étapes suivantes:

- a) application de la composition, et
- 30 b) éventuellement rinçage.

Au cour de ce procédé, avantageusement, au moins un des composés choisis parmi (a), (b), (c) s'il est présent et (e) s'il est présent est déposé à la surface. Sans vouloir être lié à une quelconque théorie, on pense que le dépôt peut être induit par le

35 rinçage, qui est une dilution, et/ou par un changement de pH, et/ou par simple affinité pour la surface.

La surface peut être un cheveu et/ou la peau. La composition est dans ce cas une composition cosmétique comme un shampoing destiné à être rincé, un gel-douche destiné à être rincé, un après-shampoing destiné à être rincé, ou un après-shampoing destiné à ne pas être rincé. La composition, ou le procédé peut ainsi procurer un conditionnement, une réparation, une protection des cheveux et/ou de la coloration des cheveux, comme mentionné plus haut. La peau et/ou les cheveux peuvent avoir été humidifiés au préalable.

Dans le cas d'un shampoing par exemple, le facteur de dilution de la composition cosmétique lors de son application, peut être évalué à une valeur de l'ordre de 3 à 10, en considérant qu'un gramme de cheveu mouillé retient en moyenne de 0,6 à 1 g d'eau, et que d'une manière standard, 0,1 g de shampoing est appliqué par gramme de cheveu exprimé en sec, avec une durée d'application généralement de 30 à 45 secondes. Après avoir été appliquée, le shampoing doit alors être rincé pour éliminer les agents tensioactifs en excès. Selon une variante du procédé de l'invention, la composition est appliquée sur les cheveux ou la peau non humidifié, puis la peau ou les cheveux sont humidifiés et finalement rincés.

La surface peut être une surface dure. La composition est dans ce cas une composition pour le nettoyage (détergent) et/ou le traitement des surfaces dures, de préférence des surfaces domestiques (dont la vaisselle) ou des surfaces institutionnelles ou industrielles. On note que la composition peut être appliquée sur la surface dure par tout moyen, éventuellement après une dilution préalable. La composition peut notamment être supportée par un produit fibreux ou poreux, comme des lingettes, des tampons, des éponges....

Ainsi, la composition peut être:

- un liquide vaisselle, de préférence pour la vaisselle à la main,
- une composition pour le nettoyage des vitres, notamment les vitres de fenêtres et le pare-brises d'automobiles,
- une composition pour le lavage des sols,
- une composition de lavage pour toute surface "universelle"
- une composition pour le nettoyage des surfaces de cuisines et/ou de salles de bain
- une composition pour le nettoyage des toilettes,
- une composition pour le nettoyage des douches, pour la prévention de la formation de traces dans les douches ("shower rinse" ou "daily shower"),
- une composition pour le nettoyage des voitures,
- une composition pour le nettoyage des carrelages, ou des revêtements de sols en plastique.

La surface traitée peut être ainsi:

- du verre par exemple dans les fenêtres et pare-brise,
- du carrelage, ou de la céramique, par exemple dans les cuisines, salles de bain, toilettes, douches, dans la vaisselle, dans les sols,
- 5 - du métal, par exemple dans la vaisselle, les carrosseries automobiles, des cadres de fenêtres, les sols,
- du plastic, par exemple dans la vaisselle, les automobiles, les fenêtres, les meubles, les sols,
- du ciment ou du béton, éventuellement ciré, par exemple dans les sols.

10

D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples qui suivent, sans caractère limitatif.

## EXAMPLES

15

**Exemple 1 : synthèse d'un copolyamide hyperbranché à terminaisons amine tertiaire par copolycondensation en phase fondue de l'acide benzène-1,3,5 tricarboxylique (noté BTC, molécule cœur de type  $R^1-B''_3$ , avec  $B'' = COOH$ ), de l'acide amino-5 isophtalique (noté AIPA, molécule de branchement de type A-R- $B_2$ , avec  $A = NH_2$  et  $B = COOH$ ), de l' $\epsilon$ -caprolactame (noté CL, espaceur de type A'-R'-B', avec  $A' = NH_2$  et  $B' = COOH$ ) et de N-(amino-3 propyle) morpholine (notée APM, bloqueur de type A''-R<sup>2</sup>, avec  $A'' = NH_2$ ). La composition globale respective est de 1/6/12/9 en BTC/AIPA/CL/APM.**

20

25

La réaction est effectuée dans un réacteur verre de 500ml couramment utilisé en laboratoire pour la synthèse en phase fondue de polyesters ou de polyamides.

Un bain métallique d'alliage de Wood est employé pour le chauffage du mélange réactionnel.

30

On introduit dans le réacteur 88,1 g de N-(amino-3 propyle) morpholine (0,611 mol) et 92,2 g d' $\epsilon$ -caprolactame (0,815 mol) à Température ambiante. Le réacteur est alors mis en chauffe à 100°C et sous agitation mécanique.

35

Une fois la température atteinte, 73,8 g d'acide amino-5 isophtalique (0,407 mol) et 14,3 g d'acide benzène-1,3,5 tricarboxylique (0,068 mol) sont ajoutés. Une fois le mélange réactionnel homogène, 0,605 g d'une solution aqueuse à 50% (p/p) d'acide hypophosphoreux sont ajoutés. Un faible balayage d'azote sec est ensuite réalisé.

La masse réactionnelle est ensuite chauffée rapidement de 100°C à 160°C, en 12 min. Après 120 min de plateau isotherme, la température est augmentée à 200°C sur environ

80 min. Après 60 minutes dans ces conditions, la température est de nouveau augmentée à 250°C sur environ 10 min, puis maintenue dans ces conditions jusqu'à la fin de la synthèse.

- Après 50 min de plateau, le réacteur est progressivement mis sous vide sur une période
- 5 d'environ 60 min, puis maintenu sous vide maximal (24 mBar) pendant une heure supplémentaire.

En fin de cycle, l'agitation est arrêtée et le réacteur laissé refroidir à température ambiante sous un courant d'azote. 236,8 g de polymère sont recueillis. Le copolyamide hyperbranché obtenu est un solide jaunâtre, soluble en phase aqueuse acide.

- 10 La teneur en fonction amine tertiaire est déterminée par dosage potentiométrique direct d'une solution de copolyamide hyperbranché dans un mélange 30/70 en volume Chloroforme/trifluoroéthanol par de l'acide chlorhydrique 0,05N. La teneur en groupements amine obtenue est de 2187 méq/kg.

- 15 **Exemple 2 : synthèse d'un copolyamide hyperbranché à terminaisons amine tertiaire par copolycondensation en phase fondue de BTC, d'AIPA, de CL et d'APM. La composition globale respective est de 1/25/50/28 en BTC/AIPA/CL/APM.**

- 20 Le même réacteur que celui décrit dans l'exemple 1 est employé. Un bain métallique d'alliage de Wood est employé pour le chauffage du mélange réactionnel.

- On introduit dans le réacteur à température ambiante 74,9 g de N-(amino-3 propyle) morpholine (0,519 mol), 104,9 g d'  $\epsilon$ -caprolactame (0,927 mol), 84,0 g d'acide amino-5 isophtalique (0,464 mol) et 3,9 g d'acide benzène-1,3,5 tricarboxylique (0,019 mol). Le réacteur est ensuite placé sous agitation mécanique, sous faible courant
- 25 d'azote sec puis chauffé à 100°C. Une fois le mélange réactionnel homogène, 0,630 g d'une solution aqueuse à 50% (p/p) d'acide hypophosphoreux sont ajoutés.

La masse réactionnelle est chauffée suivant le même cycle que celui décrit dans l'exemple 1. Le cycle final sous pression réduite est également reproduit.

- 30 En fin de cycle, l'agitation est arrêtée et le réacteur laissé refroidir à température ambiante sous un courant d'azote. 236,0 g de polymère sont recueillis. Le copolyamide hyperbranché obtenu est un solide jaunâtre, soluble en phase aqueuse acide.

La teneur en groupements amine déterminée par dosage potentiométrique est de 2025 méq/kg.

**Exemple 3 : synthèse d'un copolyamide hyperbranché à terminaisons amine tertiaire par copolycondensation en phase fondue de BTC, d'AIPA, de CL et d'APM. La composition globale respective est de 1/50/100/53 en BTC/AIPA/CL/APM.**

5

Le même réacteur que celui décrit dans l'exemple 1 est employé. Un bain métallique d'alliage de Wood est employé pour le chauffage du mélange réactionnel.

On introduit dans le réacteur à température ambiante 72,5 g de N-(amino-3 propyle) morpholine (0,502 mol), 107,3 g d'  $\epsilon$ -caprolactame (0,948 mol), 85,9 g d'acide amino-5 isophtalique (0,474 mol) et 2,0 g d'acide benzène-1,3,5 tricarboxylique (0,009 mol). Le réacteur est ensuite placé sous agitation mécanique, sous faible courant d'azote sec puis chauffé à 100°C. Une fois le mélange réactionnel homogène, 0,635 g d'une solution aqueuse à 50% (p/p) d'acide hypophosphoreux sont ajoutés.

La masse réactionnelle est chauffée suivant le même cycle que celui décrit dans l'exemple 1. Le cycle final sous pression réduite est également reproduit.

En fin de cycle, l'agitation est arrêtée et le réacteur laissé refroidir à température ambiante sous un courant d'azote. 236,2 g de polymère sont recueillis. Le copolyamide hyperbranché obtenu est un solide jaunâtre, soluble en phase aqueuse acide.

La teneur en groupements amine déterminée par dosage potentiométrique est de 1963 méq/kg.

**Exemple 4 : Quaternisation par le diméthyle sulfate d'un copolyamide hyperbranché à terminaisons amine tertiaire de composition globale 1/6/12/9 respectivement en BTC/AIPA/CL/APM, synthétisé dans l'exemple 1.**

Le même réacteur en verre que dans les exemples 1 à 3 est employé, muni d'un réfrigérant ascendant. Un bain d'huile est employé comme moyen de chauffage du réacteur.

40,0 g (87,5 méq amine) de copolyamide hyperbranché obtenu dans l'exemple 1 sont finement broyés et dispersés dans 210,0 g d'acétone. Le mélange est mis sous agitation mécanique à l'aide d'un ancre et chauffé au reflux. 13,2 g de diméthyle sulfate (0,105 mol) sont ensuite ajoutés en 5 min. Le mélange réactionnel est maintenu dans ces conditions pendant 4 heures. En fin de réaction, le copolyamide hyperbranché se présente sous la forme d'un gel visqueux. Le mélange réactionnel est laissé à décanter et l'acétone surnageante est éliminée.



Le gel obtenu est repris dans 210 g d'eau déminéralisée et chauffé 30 min à 100°C afin de détruire les traces de diméthyle sulfate n'ayant pas réagi. La solution est ensuite lyophilisée.

5 La teneur en groupements amine quaternisée est déterminée par la méthode de dosage potentiométrique décrite dans l'exemple 1 et est de 1984 méq/kg pour cette composition.

**Exemple 5 : Quaternisation par le diméthyle sulfate d'un copolyamide hyperbranché à terminaisons amine tertiaire de composition globale 1/25/50/28 respectivement en BTC/AIPA/CL/APM, synthétisé dans l'exemple 2.**

Le même montage que celui décrit dans l'exemple 4 est employé.

40,0 g (81,0 méq amine) de copolyamide hyperbranché obtenu dans l'exemple 2 sont finement broyés et dispersés dans 210,0 g d'acétone. Le mélange est mis sous agitation mécanique à l'aide d'un ancre et chauffé au reflux. 12,3 g de diméthyle sulfate (0,097 mol) sont ajoutés en 5 min quand le mélange atteint 40°C. Le mélange réactionnel est ensuite maintenu au reflux d'acétone pendant 4 heures. Le gel visqueux obtenu est ensuite récupérée après élimination de l'acétone surnageante, puis repris dans 250 g d'eau déminéralisée et chauffé 30 min à 100°C afin de détruire les traces de diméthyle sulfate n'ayant pas réagi. La solution est ensuite lyophilisée.

20 La teneur en groupements amine quaternisée déterminée par dosage potentiométrique est de 1735 méq/kg.

**Exemple 6 : Quaternisation par le diméthyle sulfate d'un copolyamide hyperbranché à terminaisons amine tertiaire de composition globale 1/50/100/53 respectivement en BTC/AIPA/CL/APM, synthétisé dans l'exemple 3.**

Le même montage que celui décrit dans l'exemple 4 est employé.

40,0 g (78,5 méq amine) de copolyamide hyperbranché obtenu dans l'exemple 3 sont finement broyés et dispersés dans 210,0 g d'acétone. Le mélange est mis sous agitation mécanique à l'aide d'un ancre et chauffé au reflux. 11,9 g de diméthyle sulfate (0,094 mol) sont ajoutés en 5 min quand le mélange atteint 40°C. Le mélange réactionnel est ensuite maintenu au reflux d'acétone pendant 4 heures. Le gel visqueux obtenu est récupérée après élimination de l'acétone surnageante, puis repris dans 250 g d'eau déminéralisée et chauffé 30 min à 100°C afin de détruire les traces de diméthyle sulfate n'ayant pas réagi. La solution est ensuite lyophilisée.

La teneur en groupements amine quaternisée déterminée par dosage potentiométrique est de 1688 méq/kg.

## 5 Exemples 7-9

On réalise des compositions comprenant des ingrédients choisis parmi les suivants:

Ingrédient	Type	Composé
SLES	Tensioactif anionique	laurylethersulfate de sodium (2EO), EMPICOL ESB/3M commercialisé par Hunstman
SLS	Tensioactif anionique	Lauryl sulfate de sodium
ALES	Tensioactif anionique	laurylethersulfate d'ammonium (2EO), RHODAPEX-EA-2 commercialisé par Rhodia
ALS	Tensioactif anionique	laurylsulfate d'ammonium, RHODAPON L-22 commercialisé par Rhodia
CAPB	Tensioactif amphotère	Cocoamidopropylbétaine, MIRATAINE BET-C-30 commercialisé par Rhodia
Sel		Chlorure de Sodium ou Chlorure d'ammonium
Polymère A		Polymère de l'exemple 4
Polymère B		Polymère de l'exemple 5
Polymère C		Polymère de l'exemple 6

Mode opératoire

1. Mélanger l'eau et le polymère
- 10 2. Ajouter le CAPB
3. Ajouter le tensioactif anionique
4. Ajuster le pH à 6-6,5 par ajout de d'hydroxyde de sodium ou d'acide citrique
5. Ajouter le sel

On réalise les compositions suivantes, dont la quantité en poids de chaque ingrédient est donnée ci dessous:

Exemple	7	8	9
SLES (%)	14	14	14
SLS (%)	/	/	/
ALES (%)	/	/	/
ALS (%)	/	/	/
CAPB (%)	2	2	2
NH <sub>4</sub> Cl (%)	/	/	/
NaCl (%)	1,5	1,5	1,5
Polymère A (%)	0,3	1	/
Polymère B (%)	/	0,3	
Polymère C (%)	/	/	0,3
Eau	Jusqu'à 100%		

- 5 On mesure la transmittance (transparence) des compositions à 600 nm à l'aide d'un spectrophotomètre (type Jasco 7800). Les compositions présentent une transparence de plus de 90%.

Les compositions facilitent le peignage sur cheveux mouillés (wet combing), en comparaison de compositions ne comprenant pas le polymère.

## REVENDICATIONS

## 1. Composition comprenant

- une phase aqueuse monophasée comprenant un système comprenant:

- 5           - de l'eau
- un polymère dendritique (a) polyionique hydrosoluble ou hydrodispersable,
- au moins un tensioactif (b) ionique,
- éventuellement un polymère (c) polycationique ou polyanionique, différent du polymère dendritique, et
- 10           - éventuellement au moins un tensioactif (d) amphotère, zwitterionique ou neutre,
- dans lequel:
- (a) est polycationique, (b) est anionique et (c), s'il est présent est polyanionique ou polycationique, ou
- (a) est polycationique, (b) est cationique et (c) est présent et polyanionique,
- 15           ou
- (a) est polyanionique, (b) est cationique et (c), s'il est présent est polyanionique ou polycationique, ou
- (a) est polyanionique, (b) est anionique et (c) est présent et polycationique,
- la phase aqueuse monophasée devient biphasée ou reste monophasée par dilution à l'eau, et
- 20           - éventuellement des particules solides ou liquides de composés organiques ou inorganiques non hydrosolubles (e).

2. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que (a), (b), (c) s'il
- 25           est présent et (d) s'il est présent, et leurs quantités sont tels que la phase aqueuse monophasée devient biphasée par dilution à l'eau.

3. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que:
- la phase aqueuse monophasée devient biphasée par dilution à l'eau, et
- 30           - (a) ou (c) précipite quand la phase aqueuse devient biphasée par dilution à l'eau.

4. Composition selon la revendication, caractérisée en ce que le système comprend (c) et en ce que
- (a) est polycationique, (b) est anionique et (c) est polycationique, ou
- 35           - (a) est polyanionique, (b) est cationique et (c) est polyanionique.

5. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que c'est une composition cosmétique aqueuse pour le cheveu et/ou la peau destinée à être rincée.
- 5 6. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que c'est un shampoing, un après-shampoing ou un gel douche.
7. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que c'est un après shampoing destiné à ne par être rincé.
- 10 8. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que c'est une composition pour le nettoyage et/ou le traitement de surfaces dures.
9. Procédé de traitement d'une surface comprenant les étapes suivantes:
- 15 a) application d'une composition selon l'une des revendications 1 à 8, et  
b) éventuellement rinçage.
10. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que au moins un des composés choisis parmi (a), (b), (c) s'il est présent et (e) s'il est présent est déposé à la surface.
- 20 11. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la surface une surface de cheveu et/ou de peau.
- 25 12. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que en ce que la surface est une surface dure.
13. Utilisation de la composition selon l'une des revendications 1 à 7 ou du procédé selon l'une des revendications 9 à 11, pour le conditionnement, la réparation, la protection des cheveux et/ou de la coloration des cheveux.
- 30

